

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.138

ЭЛЕКТРОЛИЗ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНА

Колесников Александр Васильевич
«Челябинский государственный
университет», докт.тех.наук,
с.н.с, Челябинск

THE ELECTROLYSIS OF ZINC IN THE PRESENCE OF PYRIDINE

Kolesnikov Alexander V.
"Chelyabinsk state University,
doctor of technical sciences,
senior researcher, Chelyabinsk

Аннотация

Целью данной работы было изучить влияние пиридина в кислых и нейтральных растворах сульфата цинка на показатели электролиза в широком интервале изменения потенциалов и плотностей токов. В данной работе рассмотрено влияние добавок пиридина на показатели разряда катионов из электролитов сульфата цинка, включающих серную кислоту. Соотношение в одном из трех электролитов массы цинка к массе серной кислоты соответствовало составу промышленных растворов, направляемых на электролиз цинка. Показано, что с повышением содержания в электролите кислоты, возрастания катодного потенциала скорость разряда катионов увеличивается, а с добавкой пиридина уменьшается. Полученные экспериментальные данные свидетельствовали о приоритетное влияние пиридина в цинксодержащем растворе электролита на разряд катионов водорода. Отмечено, что при снятии зависимостей с добавками пиридина при плотности тока более 300 А/м² происходит ускоренное возрастание перенапряжения, а без добавки наоборот замедление возрастания. Объяснено это тем, что добавка пиридина в виду своей способности к протонированию и поглощению значительного количества водорода в большей степени замедляет разряд водорода, чем цинка в областях повышенной плотности тока. Показано, что на участках кривых вольтамперограмм с плотностью тока выше 300 А/м² ток обмена при повышенных катодных потенциалах возрастает почти в девять раз при увеличении концентрации пиридина до 0.3 мг/л. Однако, при увеличении концентрации пиридина до 0.6 мг/л ток обмена (i_o), также же как скорость разряда ионов падает, что согласуется с уравнением Батлера-Фольмера для катодного процесса при высоких перенапряжениях, связанных с повышенными плотностями тока. Расчеты чисел переноса позволили сделать заключение, что процесс разряда катионов в этом случае протекает в без активационном режиме.

Из результатов проведенной работы следует важное для практики электролиза цинка заключение, что для исключения отрицательного влияния пиридина необходимо вести процесс при плотностях тока не выше 300-350 А/м².

Abstract

The purpose of this work was to study the effect of pyridine in acidic and neutral solutions of zinc sulphate on the electrolysis of indices in a wide range of changes in the potentials and the densities of current. In this article, we consider the effect of pyridine additives on the discharge of cations from zinc sulphate electrolytes, including sulfuric acid. The ratio in one of the three electrolytes of zinc mass to the mass of sulfuric acid corresponded to the composition of industrial solutions directed to the electrolysis of zinc. It is shown that the increase in the content of acid in the electrolyte, the increase in the cathode potential and the discharge rate of cations increases with the addition of pyridine decreases. The experimental data was obtained in this work testified to the priority effect of pyridine in the zinc-containing electrolyte solution on the discharge of hydrogen cations. It is noted that when removing the dependencies with the addition of pyridine at a current density of more than 300 A/m², an accelerated increase in overvoltage occurs, and without an additive, on the contrary, an increase in deceleration. This is explained by the fact that the addition of pyridine, due to its ability to protonation and absorption of a significant amount of hydrogen, slows down the discharge of hydrogen to a greater extent than zinc in areas of high current density. It is shown that in the parts of the curves voltammogram with a current density above 300 A/m², the current sharing at high cathodic potentials increased almost nine-fold when the concentration of the pyridine up to 0.3 mg/l. However, when the concentration of the pyridine up to 0.6 mg/l current sharing (i_o), as well as the rate of discharge of ions decreases, which is consistent with the equation of Butler – Folmer for the cathodic process at high voltages. The calculation of transport numbers has allowed concluding the process of discharge of ions is carried out in this case proceeds in non-activation mode.

From the results of this work should be important for the practice of electrolysis of zinc, it is necessary to conduct the process at current densities not exceeding 300-350 A/m² in order to eliminate the negative effects of pyridine.

Ключевые слова: электролиз, цинк, плотность тока, потенциал, поляризация, ток обмена, число переноса, электролит, катодный процесс, серная кислота.

Key words: electrolysis, zinc, current density, potential, polarization, exchange current, transfer number, electrolyte, cathodic process, sulfuric acid.

ВВЕДЕНИЕ

Особое значение для практики электролиза цинковых растворов имеет знание причин, влияющих на показатели этого процесса [1]. Ранее были опубликованы данные об отрицательных влияниях на выход цинка по току, расход электроэнергии, качество катодного осадка неоптимального состава смеси поверхностно-активных веществ: лакрицы костного клея, лигносульфоната [2], флокулянтов [3,4], экстрагента ди-2-этил-гексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), различных машинных масел, керосина, уайт-спирита, полиакриламида [5-7]. Для объяснения возникающих в производстве проблем необходимы знания, полученные при электролизе цинка на промышленных и модельных сульфатных растворах [8-12]. Ряд работ посвящено исследованиям электровосстановлению цинка в присутствии ПАВ, которые используются на электролитных заводах для улучшения показателей электролиза и отстаивания пульпы. В публикации [9-10] изучали влияние добавок лигносульфоната от 20 до 80 мг/л на электродные процессы с участием цинка по данным гальваностатических и потенциостатических измерений. В работе [8] сообщалось, что периодически на цинковых электролитных заводах наблюдается резкое падение выхода цинка по току, которое не может быть объяснено влиянием неорганических примесей. Катодный металл при этом образуется с дефектами, которые иногда приписывают наличию в электролите органических соединений, поступающих в раствор в процессе выщелачивания вельц-оксида. Авторы [8] связывали причину расстройств электролиза цинка в период поступления на завод коксика с высоким содержанием в нем летучих веществ, предназначенного для ведения процесса пирометаллургической переработки труднорастворимых соединений. В процессе пирометаллургической переработки из твердого восстановителя коксика дополнительно отгоняются и попадают в вельц-окисль летучие вещества, содержащие трудно возгоняемые компоненты угля и в том числе легко растворимые в воде пиридиновые основания [8].

Как известно, пиридин — шестичленный ароматический гетеро цикл с одним атомом азота. Он является слабым основанием, дает соли с сильными минеральными кислотами, легко образует двойные соли и комплексные соединения. В публикации [8] влияние пиридина (C_5H_5N) на процесс электролиза цинка изучали на искусственных и промышленных растворах при плотности тока 600-650 А/м² и составе электролита г/л серная кислота – 160, цинк – 45. Выход по току (ВТ,%) рассчитывали по количеству выделившегося водорода и по данным взвешивания осажденного на катоде цинка. При добавке пиридина 0.1 и 0.3 мг/л в искусственный

электролит выход по току снижался до 91-92 и 76 % , соответственно. В работе [19] было также исследовано влияние пиридина на процесс электролиза цинка из промышленных растворов с добавкой некоторых ПАВ, которые добавляют в электролитические ванны для улучшения качества катодного осадка: столярный клей, мыльный корень, экстракт солодкового корня. При этом выход цинка с добавками только пиридина в количестве 0.01;0.05 и 0.10 мг/л снижался ,соответственно, с 92.5 до 80.5; 74.8 и 73.1 %. В присутствии пиридина 0.01 мг/л с введением дополнительно в промышленный электролит по отдельности от 10 до 24 мг/л выше указанных ПАВ выход по току снижался до 54.9 – 57.5 %.

В своих исследованиях о влиянии пиридина на процесс электролиза цинка авторы [8] ограничивались постоянным составом электролита по содержанию серной кислоты и цинка, плотностью тока 600-650 А/м² и добавками пиридина не более 0,3 мг/л. Не рассматривалось влияние пиридина при более низких плотностях тока, что не позволяет определить оптимальные плотности тока при электролизе цинка в присутствии пиридина. Не проводились расчеты кинетических параметров процесса электролиза, таких как токи обмена, числа переноса и т.д.

Целью данной работы было изучить влияние пиридина в кислых и нейтральных растворах сульфата цинка на показатели электролиза в широком интервале изменения потенциалов и плотностей токов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили на следующих составах электролитов: 0.25M $ZnSO_4$, 0.25M $ZnSO_4+48$ г/л H_2SO_4 ; 0.25M $ZnSO_4+18$ г/л H_2SO_4 ; 18 г/л H_2SO_4 . Потенциостатические, гальваностатические данные и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили на потенциостате «Potentiostat P-30Jcom» фирмы «Elns» с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод (катод) выполнен из меди площадью 0.1 см²; вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки площадью 0.20 см², электрод сравнения – хлорсеребряный (AgCl/Ag). Электроды перед работой шлифовали, обезжировали этиловым спиртом, промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1:2 = кислота : вода) в течение 5 секунд и интенсивно промывали дистиллированной водой. Измерения проводили при комнатной температуре при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Вначале перед снятием экспериментальных кривых осуществляли наращивание цинка на катоде при постоянном потенциале -1200 мВ (AgCl/Ag) в течение 5 мин, используя электролит состава 0.25M $ZnSO_4$. При потенциометрических измерениях результаты представлены посредним данным,

полученным за 30 с протекания электролиза, а при гальвано-статических измерениях – по времени 0.05 с от начала процесса электролиза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1-3 представлены данные потенциостатических измерений плотности катодного тока при трех потенциалах -1100,-1200 и -1300 мВ (Ag/AgCl). Исследования проводили с добавкой пиридина в электролит от 0,1 до 0,6 мг/л. При этом использовали следующие составы электролитов: 0.25M ZnSO₄, 0.25M ZnSO₄+18 г/л H₂SO₄ и 0.25M ZnSO₄+48 г/л H₂SO₄. По данным табл. 1 - 3 можно отметить, что имеется тенденция

к снижению плотности тока с возрастанием количества добавки при потенциале -1300 мВ (Ag/AgCl) и в меньшей степени при потенциалах -1100 и -1200 мВ. С увеличением концентрации серной кислоты в электролите при электролизе возрастает плотность тока и увеличивается эффект её влияния на снижении показателей плотности тока с повышением количества добавки пиридина. Таким образом, в электролитах с низкой кислотностью влияние добавок пиридина проявляется в меньшей степени, о чем также отмечается в публикации [8].

Таблица 1

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОТЕНЦИАЛОВ И ДОБАВОК ПИРИДИНА НА ПЛОТНОСТЬ КАТОДНОГО ТОКА (- МА/CM²) ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ZNSO₄ 0.25M+48 Г/ЛH₂SO₄

Потенциал, мВ (по Ag/AgCl)	Добавка пиридина, мг/л				
	0	0.1	0.2	0.3	0.6
- 1100	15.3	26.0	18.4	19.9	14.0
-1200	66.4	60.8	57.3	65.0	52.5
-1300	161.9	94.8	69.1	80.3	61.1

Таблица 2

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОТЕНЦИАЛОВ И ДОБАВОК ПИРИДИНА НА ПЛОТНОСТЬ КАТОДНОГО ТОКА (- МА/CM²) ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ZNSO₄ 0.25M +18 Г/ЛH₂SO₄

Потенциал, мВ (по Ag/AgCl)	Добавка пиридина, мг/л				
	0	0.1	0.2	0.3	0.6
- 1100	16.4	25.4	18.7	13.3	14.1
-1200	42.2	37.9	34.9	27.1	29.7
-1300	85.2	81.9	79.8	53.5	42.4

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОТЕНЦИАЛОВ И ДОБАВОК ПИРИДИНА НА ПЛОТНОСТЬ КАТОДНОГО ТОКА (- МА/CM²) ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ZNSO₄ 0.25M

Потенциал, мВ (по Ag/AgCl)	Добавка пиридина, мг/л				
	0	0.1	0.2	0.3	0.6
- 1100	7.6	8.5	7.4	7.4	6.8
-1200	27.7	28.1	24.2	24.7	22.7
-1300	47.4	47.9	41.1	42.2	39.2

Известно [21], что кратные углерод-углеродные связи в некоторых гетероциклических соединениях значительно более реакционно способны, чем в бензольном ядре и относительно легко подвергаются катодному восстановлению. Азот в пиридине обладает достаточной основностью, благодаря чему молекулы пиридина в кислых растворах существуют в виде пиридиния. Как отмечают авторы [8], первой стадией катодного процесса является присоединение одного электрона с образованием свободного радикала, который может протонироваться или, взаимодействуя с подобным радикалом димеризоваться. Продукты протонизации могут восстанавливаться далее до полного насыщения всех двойных связей. При этом поглощается значительное количество водорода. В нейтральных растворах даже без образования пиридиния, как отмечается в работе [8], особенно легко и интенсивно протекает восстановление пиридина на металлах 2-ой группы, в том числе и цинка, что

является основной причиной снижения выхода по току и образования некомпактного осадка.

Проведенные нами исследования электролиза нейтральных и кислых растворов сульфата цинка (табл.1-3) в широком интервале потенциалов показали, что при потенциале -1300 мВ фиксируется более значительное возрастание тока в более кислых растворах в присутствии и в отсутствии добавки пиридина. Отмечено в работе [12], что заметное возрастание плотности тока при потенциале -1300 мВ (Ag/AgCl) или -1070÷-1080 мВ по водородной шкале связано с достижением потенциала восстановления водорода, который совместно с разрядом цинка увеличивают плотность катодного тока.

При снятии тафелевских зависимостей перенапряжения от плотности тока для электролита состава: 0.25M ZnSO₄ +48 г/л H₂SO₄, в котором соотношение содержания цинка к кислоте соответствует промышленным растворам можно было увидеть, что кривые зависимостей можно разбить на два участка, характеризующиеся разной

плотностью тока: условно можно назвать начало (до перенапряжения (η) $0.15 \div 0,20$ В и плотности тока $250-300$ А/м²) и конец (выше (η) $0.15 \div 0,20$ В и плотности тока выше 300 А/м²). При снятии зависимостей с добавками пиридина на конечной стадии происходит ускоренное возрастание перенапряжения, а без добавки наоборот замедление возрастания. Связано это с тем, что добавка пиридина в виду своей способности к протонированию и поглощению значительного

количества водорода, о чем было сказано ранее [8], в большей степени замедляет разряд водорода, чем цинка. Наши экспериментальные данные (табл.4) подтверждают, что скорость разряда водорода снижается из электролита, содержащего 18 г/л H₂SO₄, с увеличением дозировки пиридина до 0.6 мг/л по сравнению с электролитом без добавок пиридина.

Таблица 4

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОТЕНЦИАЛОВ И ДОБАВОК ПИРИДИНА НА ПЛОТНОСТЬ КАТОДНОГО ТОКА (- МА/СМ²) ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА 18 Г/ЛН₂SO₄ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Добавка пиридина, мг/л	Потенциал, мВ (по Ag/AgCl)				
	-1000	-1100	-1150	-1200	-1300
0	75.1	120.6	146.9	173.4	225.1
0.2	92.4	135.7	160.0	187.5	234.3
0.6	57.1	97.7	123.3	149.9	200.1

По данным монографии автора Скорчеллетти В.В., когда перенапряжение велико (больше 100 мВ), уравнение Батлера-Фольмера может выражаться разными предельными формами. Для катодного процесса при высоком перенапряжении можно записать уравнение:

$$i \approx i_0 \exp(-z_+ \alpha \eta F/RT). \quad (1)$$

Как показывают полученные нами данные изменения чисел переноса от концентрации введенного пиридина, на начальных участках гальваностатической кривой число переноса незначительно изменяются с увеличением концентрации введенного пиридина. На конечных участках с повышением катодного потенциала число переноса резко снижается с введением уже 0.2 мг/л добавки пиридина.

Как следует из монографии автора Эткинса П., когда катодный потенциал принимает большие отрицательные значения, потенциальная кривая иона может занять высокое положение (ΔG возрастает). В этом случае реакция разряда

катионов протекает в без активационном режиме при низких числах переноса ($\alpha \rightarrow 0$). В работе отмечается, что для локализации переходного состояния в двойном слое, где функция Гиббса G достигает максимальной величины, в модель Гельмгольца вводят фактор симметрии, или коэффициент переноса α , обозначающего долю расстояния между двумя плоскостями. Потенциал в области переходного состояния равен φ^\ddagger ; поэтому разность потенциалов относительно раствора (S) составляет $\varphi^\ddagger - \varphi(S) = \alpha \Delta \varphi(M, S)$, и, следовательно, функция Гиббса для активации в случае движения к электроду (M) определяется как:

$$\Delta G_{\text{эХ}}^\ddagger(\rightarrow M) = \Delta G_{\text{Х}}^\ddagger(\rightarrow M) + z_+ F \alpha \Delta \varphi(M, S), \quad (2)$$

где: $\Delta G_{\text{эХ}}^\ddagger$, $\Delta G_{\text{Х}}^\ddagger$, соответственно, электрохимическая и химическая функция Гиббса (по аналогии с электрохимическим и химическим потенциалом). При наличии разности потенциалов константа скорости в соответствии с уравнением Эйринга будет равна:

$$k_{\text{эХ}}^+(\rightarrow M) = \left(kT/h \right) \exp \left[- \frac{\Delta G_{\text{эХ}}^\ddagger(\rightarrow M)}{RT} \right] = k_{\text{Х}}^+(\rightarrow M) \exp \left[- \frac{z_+ \alpha \Delta \varphi(M, S) F}{RT} \right] \quad (3)$$

Как отмечается в работе [24], если значение $\Delta \varphi(M, S)$ отрицательно, как в нашем случае, то функция активации Гиббса $\Delta G_{\text{эХ}}^\ddagger$ уменьшается и катион быстрее подходит к электроду ($k_{\text{эХ}}^+ > k_{\text{Х}}^+$). Знак «+» у константы скорости указывает, что рассматривается катион, а стрелка обозначает движение по направлению к электроду.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что в данном случае при низких числах переноса, связанных с добавками пиридина, функция $\Delta G_{\text{эХ}}^\ddagger$ будет возрастать, и катион будет медленнее подходит к электроду из-за увеличения перенапряжения. В этом случае считают, что реакция восстановления протекает в без активационном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрено влияние добавок пиридина на показатели разряда катионов из электролитов сульфата цинка, включающих серную кислоту. Соотношение в одном из трех электролитов массы цинка к массе серной кислоты соответствовало составу промышленных растворов, направляемых на электролиз цинка. Полученные экспериментальные данные свидетельствовали о приоритетное влияние пиридина в цинксодержащем растворе электролита на разряд катионов водорода.

Из результатов проведенной работы следует важное для практики электролиза цинка

заклучение, что для исключения отрицательного влияния пиридина необходимо вести процесс при плотностях тока не выше 300-350 А/м².

Литература

1. Колесников А.В., Козлов П.А. // Цветные металлы. - 2018.- №8. - С.45-49
2. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. - 2014. - Т.40. - №12. - С.110-116.
3. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. - 2017. - Т.49. - №2. - С.130-136.
4. Колесников А.В. // Вестник СГТУ «Химия и Химические технологии». -2014.- №3 (76). - С.47-52. 5.
5. Колесников А.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А. // Цветные металлы. - 2006. - №8. - С.24-28.
6. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. - 2018. - Т.55. - №8. - С.127-133.
7. Колесников А.В., Козлов П.А., Фоминых И.М. // Бутлеровские сообщения. -2018. - Т.55. - №8. - С.120-126.
8. Григорьев В.Д., Фульман Н.И. // Цветные металлы. - 1976. - №5. - С.24-25.
9. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. - 2014. - Т. 40. - № 12. - С.110-116.
10. Колесников, А.В. // Известия ВУЗов «Химия и химическая технология». -2016. - Т. 59. - Вып.1. - С.53.
11. Григорьев В.Д., Фульман Н.И. // Цветные металлы. -1974.- №9. - С.14-
12. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз). - М.: Издательский дом «Руда и Металлы». 2006. – 176 с.